

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :</b> <b>C09C 1/00, C09D 7/12, 11/00, C08K 3/00, A61K 7/00, C04B 33/14, C03C 4/02</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/53011</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. November 1998 (26.11.98)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/02651 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 23. Mai 1997 (23.05.97)  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BRÜCKNER, Hans-Dieter [DE/DE]; Siemensstrasse 10, D-64289 Darmstadt (DE). HEYLAND, Andrea [DE/DE]; Talstrasse 25, D-64385 Reichelsheim (DE). SCHMIDT, Christoph [DE/DE]; Taunusstrasse 35 A, D-65830 Kriftel (DE). SCHANK, Christina [DE/DE]; Justus-von-Liebig-Strasse 3a, D-64372 Ober-Ramstadt (DE). SEIBEL, Claudia [DE/DE]; Hauptstrasse 3, D-64853 Otzberg (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> MULTI-COATED INTERFERENCE PIGMENTS <b>(54) Bezeichnung:</b> MEHRSCICHTIGE INTERFERENZPIGMENTE <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a multi-coated interference pigment consisting of a transparent carrier material which is coated with alternating metal oxide layers with a high and low refractive index, wherein the difference between the respective refractive indexes is 0.1. The inventive pigment can be obtained by alternately coating the transparent carrier material with a metal oxide with a high refractive index and a metal oxide with a low refractive index in a wet process by hydrolysis of the corresponding water-soluble metal compounds, by separating, drying and optionally calcinating the pigment thus obtained.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Mehrschichtiges Interferenzpigment, bestehend aus einem transparenten Trägermaterial, das mit alternierenden Schichten von Metalloxiden mit niedriger und hoher Brechzahl beschichtet ist, wobei die Differenz der Brechzahlen mindestens 0,1 beträgt, erhältlich durch alternierende Beschichtung des transparenten Trägermaterials mit einem Metalloxid mit hoher Brechzahl und einem Metalloxid mit niedriger Brechzahl im Naßverfahren durch Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen, Abtrennung, Trocknung und gegebenenfalls Kalzination der erhaltenen Pigmentes.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

### Mehrschichtige Interferenzpigmente

Die Erfindung betrifft mehrschichtige Interferenzpigmente, bestehend aus einem transparentem Trägermaterial, das mit alternierenden Schichten eines Metalloxides mit niedriger Brechzahl und eines Metalloxides mit hoher Brechzahl beschichtet ist.

Mehrschichtige Pigmente mit niedriger Transparenz und ähnlichem Schichtaufbau sind bekannt. Die Metalloxidschichten werden entweder im Naßverfahren durch Auffällen der Metalloxidhydrate aus einer Metallsalzlösung auf ein Trägermaterial oder durch Aufdampfen oder Sputtern im Vakuum hergestellt. Generell sind die Aufdampfverfahren für eine Massenproduktion von Pigmenten zu aufwendig und kostspielig. So beschreibt US 4 434 010 ein mehrschichtiges Interferenzpigment, bestehend aus einer zentralen Schicht eines reflektierenden Materials (Aluminium) und alternierenden Schichten zweier transparenter, dielektrischer Materialien mit hoher und niedriger Brechzahl, beispielsweise Titandioxid und Siliziumdioxid beiderseits der zentralen Aluminiumschicht. Dieses Pigment wird für den Druck von Wertpapieren eingesetzt.

JP H7-759 (Kokoku) beschreibt ein mehrschichtiges Interferenzpigment mit metallischem Glanz. Es besteht aus einem Substrat, das mit alternierenden Schichten von Titandioxid und Siliziumdioxid beschichtet ist. Das Substrat wird aus Aluminium-, Gold- oder Silberplättchen oder Plättchen aus Glimmer und Glas, die mit Metallen beschichtet sind, gebildet. Es handelt sich demnach um ein typisches Metalleffektpigment. Dieses Pigment besitzt hohes Deckvermögen. Für Anwendungen, bei denen eine hohe Transparenz des pigmentierten Materials gefordert wird, beispielsweise für Agrarfolien, ist das Pigment ungeeignet. Weiterhin hat es den Nachteil, daß der typische Tiefeneffekt von Interferenzpigmenten nicht erzeugt wird, da durch die hohe Reflektion des Lichtes an der den Kern bildenden Metallschicht, tiefer im Anwendungsmedium liegende Pigmentteilchen nicht zum optischen Erscheinungsbild beitragen können. Der Interferenzeffekt bleibt deshalb auf die sich auf der Metallschicht befindenden Schichten begrenzt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein im wesentlichen transparentes Interferenzpigment mit kräftigen Interferenzfarben und/oder einer starken Winkelabhängigkeit der Interferenzfarben zur Verfügung zu stellen. Darüber hinaus besteht die Aufgabe der Erfindung darin, Pigmente mit  
5 speziellen, spektralen Charakteristiken im sichtbaren Bereich und im Infrarot-Bereich zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch ein mehrschichtiges Interferenzpigment, bestehend aus einem transparenten Trägermaterial, das mit alternierenden Schichten von Metalloxiden mit niedriger und hoher Brechzahl beschichtet ist, wobei die Differenz der Brechzahlen  
10 mindestens 0,1 beträgt, erhältlich durch alternierende Beschichtung des transparenten Trägermaterials mit einem Metalloxid mit hoher Brechzahl und einem Metalloxid mit niedriger Brechzahl im Naßverfahren durch  
15 Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen, Abtrennung, Trocknung und gegebenenfalls Kalzination des erhaltenen Pigmentes.

Das transparente Trägermaterial ist Glimmer, ein anderes Schichtsilikat, Glasplättchen,  $\text{PbCO}_3 \times \text{Pb(OH)}_2$  sowie  $\text{BiOCl}$  in Plättchenform oder plättchenförmiges Siliziumdioxid, hergestellt nach dem in WO 93/08237  
20 beschriebenen Verfahren.

Bei dem Metalloxid mit hoher Brechzahl kann es sich um ein Oxid oder  
25 Mischungen von Oxiden mit oder ohne absorbierende Eigenschaften handeln, wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZnO}$ , oder um eine Verbindung mit hoher Brechzahl, wie z.B. Eisentitanaten, Eisenoxidhydraten und Titansuboxiden oder Mischungen bzw. Mischphasen dieser  
Verbindungen untereinander oder mit anderen Metalloxiden.

30 Das Metalloxid mit niedriger Brechzahl ist  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder eine Mischung daraus und kann ebenfalls absorbierende oder nicht absorbierende Eigenschaften haben. Gegebenenfalls kann die Oxidschicht mit niedriger Brechzahl Alkali- und Erdalkalioxide als Bestandteile  
35 enthalten.

Weiterhin wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung durch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente gelöst, indem das transparente Trägermaterial in Wasser suspendiert und abwechselnd mit einem Metalloxidhydrat mit hoher Brechzahl und einem Metalloxidhydrat mit  
 5 niedriger Brechzahl durch Zugabe und Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen beschichtet wird, wobei durch gleichzeitige Zugabe von Säure oder Base der für die Fällung des jeweiligen Metalloxidhydrates notwendige pH-Wert eingestellt und konstant gehalten wird und anschließend das beschichtete Trägermaterial aus der wäßrigen  
 10 Suspension abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert wird.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Glasuren für Keramiken und Gläser, Kosmetika und insbesondere  
 15 zur Herstellung von Agrarfolien.

Hierfür können sie als Mischungen mit handelsüblichen Pigmenten, beispielsweise anorganischen und organischen Absorptionspigmenten, Metalleffektpigmenten und LCP-Pigmenten, eingesetzt werden.

20 Die Dicke der Schichten der Metalloxide mit hoher und niedriger Brechzahl ist wesentlich für die optischen Eigenschaften des Pigmentes. Da ein Produkt mit kräftigen Interferenzfarben erwünscht ist, muß die Dicke der Schichten aufeinander eingestellt werden. Wenn  $n$  die Brechzahl einer Schicht und  $d$  ihre Dicke ist, ergibt sich die Interferenzfarbe, in der eine  
 25 dünne Schicht erscheint, aus dem Produkt von  $n$  und  $d$ , d.h. der optischen Dicke. Die bei Normallichteinfall im reflektierten Licht entstehenden Farben eines solchen Filmes ergeben sich aus einer Verstärkung des

30 Lichtes der Wellenlänge  $\lambda = \frac{4}{2N-1} \cdot nd$  und durch Schwächung von Licht

der Wellenlänge  $\lambda = \frac{2}{N} \cdot nd$ , wobei  $N$  eine positive ganze Zahl ist. Die

35 bei zunehmender Filmdicke erfolgende Variation der Farbe ergibt sich aus der Verstärkung bzw. Schwächung bestimmter Wellenlängen des Lichtes

durch Interferenz. Beispielsweise hat ein 115 nm dicker Film aus Titan-  
dioxid mit der Brechzahl 1,94 eine optische Dicke von  $115 \times 1,94 =$   
223 nm, und Licht der Wellenlänge  $2 \times 223 \text{ nm} = 446 \text{ nm}$  (blau) wird bei  
der Reflexion geschwächt, so daß das reflektierte Licht gelb ist. Bei mehr-  
5 schichtigen Pigmenten wird die Interferenzfarbe durch die Verstärkung  
bestimmter Wellenlängen bestimmt und wenn mehrere Schichten in einem  
vielschichtigen Pigment gleiche optische Dicke besitzen, wird die Farbe  
des reflektierten Lichtes mit zunehmender Zahl der Schichten intensiver  
und satter. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl der Schichtdicken  
10 eine besondere starke Variation der Farbe in Abhängigkeit vom Betracht-  
ungswinkel erreicht werden. Es bildet sich ein ausgeprägter Farbflop aus,  
der für die Pigmente gemäß der Erfindung erwünscht sein kann. Die Dicke  
der einzelnen Metalloxidschichten, unabhängig von ihrer Brechzahl  
beträgt deshalb 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 300 nm.

15 Die Anzahl und Dicke der Schichten ist abhängig vom gewünschten Effekt  
und dem verwendeten Substrat. Auf Glimmer erreicht man die gewünsch-  
ten Effekte, wenn man das 3-Schichtsystem  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$  aufbaut und  
die Dicke der einzelnen Schichten optisch aufeinander abstimmt. Bei  
20 Verwendung optisch relativ dünner  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2$ -Schichten (Schicht-  
dicke  $< 100 \text{ nm}$ ) lassen sich z.B. Pigmente mit blauer Interferenzfarbe  
herstellen, die bei einem wesentlich geringeren  $\text{TiO}_2$ -Gehalt farbkraftiger  
und transparenter sind als reine  $\text{TiO}_2$ -Glimmerpigmente. Die Einsparung  
an  $\text{TiO}_2$  beträgt bis zu 50 Gew.-%.

25 Durch die Auffällung dicker  $\text{SiO}_2$ -Schichten (Schichtdicke  $> 100 \text{ nm}$ )  
werden Pigmente mit einer stark ausgeprägten Winkelabhängigkeit der  
Interferenzfarbe erhalten.

30 Durch Auffällen weiterer  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2$ -Schichten lassen sich auch  
5-Schichtsysteme und höhere Systeme erhalten, die Anzahl der Schichten  
wird aber dann durch die Wirtschaftlichkeit des Pigmentes begrenzt.

35 Verwendet man jedoch anstelle des Glimmers  $\text{SiO}_2$ -Plättchen einheitlicher  
Schichtdicke als Substrat, so lassen sich weitere, besonders gut definierte  
Interferenzeffekte erzielen.

5 In diesem Fall erhält man durch die Belegung des Substrates mit z.B. 3 Schichten des oben erwähnten Aufbaus ein Interferenzsystem aus 7 dünnen Schichten scharf definierter Dicken. Das Reflexions- bzw. Transmissionsspektrum eines solchen Pigmentes weist feinere und  
genauer abstimmbare Strukturen auf als das Spektrum eines ent-  
sprechenden Pigments, das auf einem Substrat mit breiter Dicken-  
verteilung, z.B. Glimmer, beruht.

10 Diese Pigmente zeigen bereits mit extrem dünnen  $\text{TiO}_2$ -Schichten (Schichtdicke: < 50 nm) kräftige Interferenzfarben. Besonders ausgeprägt ist auch die Winkelabhängigkeit der Interferenzfarbe. Dieser extreme Farbflop wird bei konventionellen Metalloxid-Glimmerpigmenten nicht beobachtet.

15 Die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen werden z.B. gemäß der internationalen Anmeldung WO 93/08237 auf einem endlosen Band durch Verfestigung und Hydrolyse einer Wasserglaslösung hergestellt.

20 Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise naßchemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten naß-  
chemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können; der-  
artige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988,  
DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331,  
DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354,  
25 DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren Patent-  
dokumenten und sonstigen Publikationen.

30 Zur Beschichtung werden die Substratpartikel in Wasser suspendiert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, daß die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Partikeln nieder-  
geschlagen werden, ohne daß es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base konstant  
gehalten. Anschließend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und

35

5        getrocknet und gegebenenfalls geglüht, wobei die Glühtemperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. Falls gewünscht können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. geglüht werden, um dann zur Auffällung der weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden.

10        Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z.B. die in EP 0,045,851 und EP 0,106,235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.

      Als Metalloxid mit hoher Brechzahl wird bevorzugt Titandioxid und als Metalloxid mit niedriger Brechzahl Siliziumdioxid verwendet.

15        Für das Aufbringen der Titandioxidschichten wird das im US 3 553 001 beschriebene Verfahren bevorzugt.

20        Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z.B. wäßrige Ammoniaklösung oder wäßrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5-5, insbesondere etwa 1,5-2,5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der TiO<sub>2</sub>-Fällung erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt.

25        Dieses, auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden wird. Das wird dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO<sub>2</sub> erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Teilchen aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb keine hydratisierten Titandioxidteilchen, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind.

35



Für das Aufbringen der Siliziumdioxidschichten ist folgendes Verfahren anzuwenden: Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird eine Natronwasserglaslösung zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe von 10%iger Salzsäure wird der pH-Wert bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 6,5 bis 8,5 konstant gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird noch 30 min nachgerührt.

Es ist zusätzlich möglich, die Pulverfarbe des Pigmentes zu verändern, durch Aufbringen weiterer Schichten, wie z.B. farbige Metalloxide oder Berliner Blau, Verbindungen der Übergangsmetalle wie z.B. Fe, Cu, Ni, Co, Cr oder organische Verbindungen wie Farbstoffe oder Farblacke.

Die naßchemische Erzeugung von 2 oder mehr Interferenzschichten unterschiedlicher Brechzahl mit genau definierten Dicken auf feinteiligen, plättchenförmigen Substraten ist in wäßrigem Medium mit rein anorganischen Ausgangsstoffen bisher nicht bekannt.

Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage.

Die zusätzlich aufgetragenen Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 3 Gew.-%, des gesamten Pigmentes aus.

Das erfindungsgemäße Pigment kann noch zusätzlich mit schwerlöslichen, fest haftenden anorganischen oder organischen Farbmitteln beschichtet werden. Bevorzugt werden Farblacke und insbesondere Aluminiumfarblacke verwendet. Dazu wird eine Aluminiumhydroxidschicht aufgefällt, die in einem zweiten Schritt mit einem Farblack verlackt wird. Das Verfahren ist in DE 24 29 762 und DE 29 28 287 näher beschrieben.

Bevorzugt ist auch eine zusätzliche Beschichtung mit Komplexsalzpigmenten, insbesondere Cyanoferatkomplexen, wie zum Beispiel Berliner Blau und Turnbolls Blau, wie sie in EP 0 141 173 und DE 23 13 332 beschrieben ist.

5

Das erfindungsgemäße Pigment kann auch mit organischen Farbstoffen und insbesondere mit Phthalocyanin- oder Metallphthalocyanin- und/oder Indanthrenfarbstoffen nach DE 40 09 567 beschichtet werden. Dazu wird eine Suspension des Pigmentes in einer Lösung des Farbstoffes hergestellt und diese dann mit einem Lösungsmittel zusammengebracht, in welchem der Farbstoff schwer löslich oder unlöslich ist.

10

Weiterhin können auch Metallchalkogenide bzw. Metalchalkogenidhydrate und Ruß für eine zusätzliche Beschichtung eingesetzt werden.

15

Das Pigment kann auf übliche Weise zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika und Glasuren für Keramiken und Gläser verwendet werden. Bevorzugt wird es zur Pigmentierung von Agrarfolien eingesetzt.

20

Agrarfolien werden vielfach mit Pigmenten ausgerüstet, um die Infrarotstrahlung der Sonne fern zu halten und so eine übermäßige Erwärmung, z.B. eines Gewächshauses, zu verhindern.

25

Bei den bisher in Agrarfolien verwendeten Pigmenten handelt es sich fast ausschließlich um Farbpigmente. Daher absorbieren bzw. reflektieren sie einen wesentlichen Anteil des sichtbaren Lichtes, das aber die unter der Folie lebenden Pflanzen für ihr Wachstum benötigen. Daher wirken sich die bisher in Agrarfolien verwendeten Pigmente negativ auf das Wachstumsverhalten der Pflanzen aus.

30

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Interferenzpigment zur Verfügung zu stellen, das im sichtbaren Bereich des Lichtes eine hohe Durchlässigkeit und im NIR-Bereich eine hohe Reflektivität

35

besitzt. Derartige Pigmente können in ihren Eigenschaften auch in der Weise eingestellt werden, daß sie andere bzw. zusätzliche Funktionen, wie z.B. die gezielte Beeinflussung der Morphogenese von Pflanzen, besitzen.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

### Beispiel 1

10

#### 3-Schicht-System mit dünner SiO<sub>2</sub>-Schicht

##### 1) Erste TiO<sub>2</sub>-Schicht:

15

150 g Glimmer (Teilchengröße 10-40 µm) werden in 2 l vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) suspendiert und auf 75 °C erhitzt. Zu dieser Suspension werden 175 ml einer wäßrigen TiCl<sub>4</sub>-Lösung (400 g TiCl<sub>4</sub>) innerhalb von 60 min hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung 30 min bei 75 °C nachgerührt.

20

##### 2) SiO<sub>2</sub>-Schicht:

25

Der pH-Wert der Suspension wird mit NaOH-Lösung auf 7,5 erhöht und innerhalb von 90 min werden 250 ml einer Natronwasserglas-Lösung (125 g SiO<sub>2</sub>/l) bei 75 °C zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung erneut 30 min bei 75 °C nachgerührt.

30

##### 3) Zweite TiO<sub>2</sub>-Schicht:

35

Der pH-Wert wird mit 10%iger Salzsäure wieder auf 2,2 abgesenkt und erneut TiO<sub>2</sub> aus weiteren 175 ml TiCl<sub>4</sub>-Lösung, wie in Schritt 1) beschrieben, aufgefällt.

Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C. Danach wird das Pigment 30 min bei 850 °C gegläht.

- 5 Das so erhaltene Pigment zeichnet sich durch eine intensivere blaue Interferenzfarbe und höhere Transparenz als vergleichbare reine TiO<sub>2</sub>-Glimmer-Pigmente aus.

10 **Beispiel 2**

**3-Schicht-System mit dicker SiO<sub>2</sub>-Schicht**

1) Erste TiO<sub>2</sub>-Schicht:

15

150 g Glimmer (Teilchengröße 10-40 µm) werden in 2 l (VE-Wasser) suspendiert und auf 75 °C erhitzt. Zu dieser Suspension werden 300 ml einer wäßrigen TiCl<sub>4</sub>-Lösung (400 g TiCl<sub>4</sub>/l) innerhalb von 100 min hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 30 min bei 75 °C nachgerührt.

20

2) SiO<sub>2</sub>-Schicht:

25

Der pH-Wert der Suspension wird mit NaOH-Lösung auf 7,5 erhöht und innerhalb von 7,5 h werden 1350 ml einer Natronwasserglas-Lösung (125 g SiO<sub>2</sub>/l) bei 75 °C zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung erneut 30 min bei 75 °C nachgerührt.

30

35

3) Zweite  $\text{TiO}_2$ -Schicht:

5 Der pH-Wert wird wieder auf 2,2 abgesenkt und erneut  $\text{TiO}_2$  aus weiteren 250 ml  $\text{TiCl}_4$ -Lösung, wie in Schritt 1) beschrieben, aufgefällt.

10 Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei  $110^\circ\text{C}$ . Danach wird das Pigment 30 min bei  $850^\circ\text{C}$  geglüht.

15 Das so erhaltene Pigment zeigt bei senkrechter Betrachtung eine intensive blaugrüne Interferenzfarbe, die beim Abkippen über violett in rot übergeht.

Beispiel 3

3-Schicht-System mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht

20 In diesem Beispiel wird ein Schichtaufbau beschrieben, in dem die 3. Schicht nicht erneut  $\text{TiO}_2$  sondern  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist.

25 1)  $\text{TiO}_2$ -Schicht:  
wie in Beispiel 1 beschrieben.

2)  $\text{SiO}_2$ -Schicht:  
wie in Beispiel 1 beschrieben.

30 3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht:

35 Der pH-Wert der Suspension des mit  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  beschichteten Glimmers mit wird mit 10%iger Salzsäure auf 3,0 eingestellt. Nun werden bei  $75^\circ\text{C}$  1750 ml einer wäßrigen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (35 g Fe/l)

innerhalb von 5 h unter Konstanthaltung des pH-Wertes durch gleichzeitige Zugabe von 32%iger NaOH zudosiert. Zur Vervollständigung der Fällung wird noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

- 5           Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene rotbraune Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C. Danach wird das Pigment 30 min bei 850 °C geglüht. Man erhält ein orangebraunes Perlglanzpigment mit kupferner Interferenzfarbe.

10

#### **Beispiel 4**

##### **Mehrschichtsystem aus 5 alternierenden TiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Schichten**

15

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird Glimmer mit TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> beschichtet. Danach werden erneut eine SiO<sub>2</sub>-Schicht und eine abschließende TiO<sub>2</sub>-Schicht aufgebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

20

Das erhaltene Pigment hat eine klarere blaue Interferenzfarbe und höhere Transparenz als dasjenige von Beispiel 1.

#### **Beispiel 5**

##### **3-Schicht-System mit hoher Transparenz im sichtbaren Bereich und hoher Reflektion im nahen Infrarot-Bereich**

- 30           100 g Glimmer (Teilchengröße 10-60 µm) werden in 2 l vollentsalztem Wasser suspendiert und unter starkem Rühren auf 80 °C erhitzt. Zu dieser Mischung wird bei pH 2,0 eine Lösung von 3 g SnCl<sub>4</sub> x 5 H<sub>2</sub>O und 10 ml Salzsäure (37 %) in 90 ml vollentsalztem Wasser mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min. zudosiert. Anschließend wird bei einem pH-Wert von 1,8

35

5 eine Menge von 481 ml  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min. zudosiert. Danach wird der pH-Wert mit Natronlauge (32 %) auf 7,5 eingestellt und bei diesem pH-Wert eine Lösung von 230 ml Natronwasserglaslösung (Fa. Merck; Best.-Nr. 5621) in 314 ml vollentsalztem Wasser mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min. zudosiert. Der pH-Wert wird dabei mit Salzsäure (10 %) konstant gehalten. Anschließend wird bei pH 2,0 eine Lösung von 3 g  $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$  und 10 ml Salzsäure (32 %) in 90 ml vollentsalztem Wasser mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min. zudosiert. Anschließend werden bei einem pH-Wert von 1,8 10 481 ml  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min. zudosiert.

Der pH-Wert wird bei der Zugabe der  $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ -Lösungen und  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen jeweils mit NaOH-Lösung (32 %) konstant gehalten.

15 Zur Aufarbeitung wird das Pigment abfiltriert, mit 20 l vollentsalztem Wasser gewaschen, bei 110 °C getrocknet und 30 min. bei 850 °C geglüht.

20 Von diesem Pigment wurde ein Lackfilm hergestellt, dessen Transmissionsspektrum in Figur 1 wiedergegeben ist. Das Pigment zeichnet sich durch eine sehr gute Transparenz im sichtbaren Bereich des Lichtes und eine sehr hohe Reflektion im nahen Infrarot-Bereich aus, die mit herkömmlichen Interferenzpigmenten nicht zu erreichen sind. Daher ist 25 dieses Pigment insbesondere für die Anwendung in Agrarfolien geeignet.

### Beispiel 6

#### 30 Pigment mit hoher Winkelabhängigkeit der Farbe

100 g eines  $\text{TiO}_2$ -Glimmer-Pigmentes (Teilchengröße 10-60  $\mu\text{m}$ , 35 %  $\text{TiO}_2$ ) werden in 2 l vollentsalztem Wasser suspendiert und unter starkem Rühren auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird der pH-Wert mit Natronlauge 35 (32 %) auf 7,5 eingestellt und bei diesem pH-Wert eine Lösung von 296 ml

- 5      Natronwasserglaslösung (Fa. Merck; Best.-Nr. 5621) in 300 ml vollentsalztem Wasser mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min. zudosiert. Der pH-Wert wird dabei mit Salzsäure (10 %) konstant gehalten. Danach wird zu dieser Mischung bei pH 2,0 eine Lösung von 3 g  $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$  und 10 ml Salzsäure (37 %) in 90 ml vollentsalztem Wasser mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min. zudosiert. Anschließend wird bei pH-Wert 1,8 eine Menge von 238 ml  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min. zudosiert.
- 10     Der pH-Wert wird bei der Zugabe der  $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung und der  $\text{TiCl}_4$ -Lösung jeweils mit NaOH-Lösung (32 %) konstant gehalten.
- 15     Zur Aufarbeitung wird das Pigment abfiltriert, mit 20 l vollentsalztem Wasser gewaschen, bei 110 °C getrocknet und 30 min. bei 850 °C gegläht.
- 20     Das geglähte Pigment wird in einen Klarlack eingerührt (Konzentration 1,7 %) und auf einer Schwarz/Weiß-Karte ausgestrichen.
- 25     Insbesondere auf der Schwarzkarte tritt die Interferenzfarbe des Pigmentes deutlich hervor. Beim Abkippen der Karte von einem steilen zu einem flachen Betrachtungswinkel ändert sich die reflektierte Farbe von intensiv Blau nach intensiv Violett. Das Reflektionsspektrum der Schwarzkarte wurde unter verschiedenen steilen (80°/100°) und flachen (25°/155°) Beobachtungswinkeln gemessen. Die Reflektionskurven sind in Figur 2 wiedergegeben.

### Beispiel 7

30

#### 3-Schichtsystem mit $\text{SiO}_2$ -Plättchen als Trägermaterial

##### 1) Erste $\text{TiO}_2$ -Schicht:

35

100 g  $\text{SiO}_2$ -Flakes (Teilchengröße 20-70  $\mu\text{m}$ ) werden in 1,5 l vollentsalztem Wasser suspendiert und auf 75 °C erhitzt. Zu dieser



5 Suspension werden 160 ml einer wäßrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (400 g  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) innerhalb von 90 min hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 30 min bei 75 °C nachgerührt.

2)  $\text{SiO}_2$ -Schicht:

10 Der pH-Wert der Suspension wird mit NaOH-Lösung auf 7,5 erhöht und innerhalb von 3,5 h werden 720 ml einer Natronwasserglas-Lösung (125 g  $\text{SiO}_2/\text{l}$ ) bei 75 °C zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung erneut 30 min bei 70 °C nachgerührt.

15

3) Zweite  $\text{TiO}_2$ -Schicht:

20 Der pH-Wert wird wieder auf 2,2 abgesenkt und erneut  $\text{TiO}_2$  aus weiteren 235 ml  $\text{TiCl}_4$ -Lösung, wie in Schritt 1) beschrieben, aufgefällt.

25 Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit vollentsalztem Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C. Danach wird das Pigment 30 min bei 850 °C geglüht. Das so erhaltene Pigment zeigt bei senkrechter Betrachtung eine leuchtende gelb-grüne Interferenzfarbe, die beim Abkippen über blau-grün nach dunkel violett übergeht.

30

35

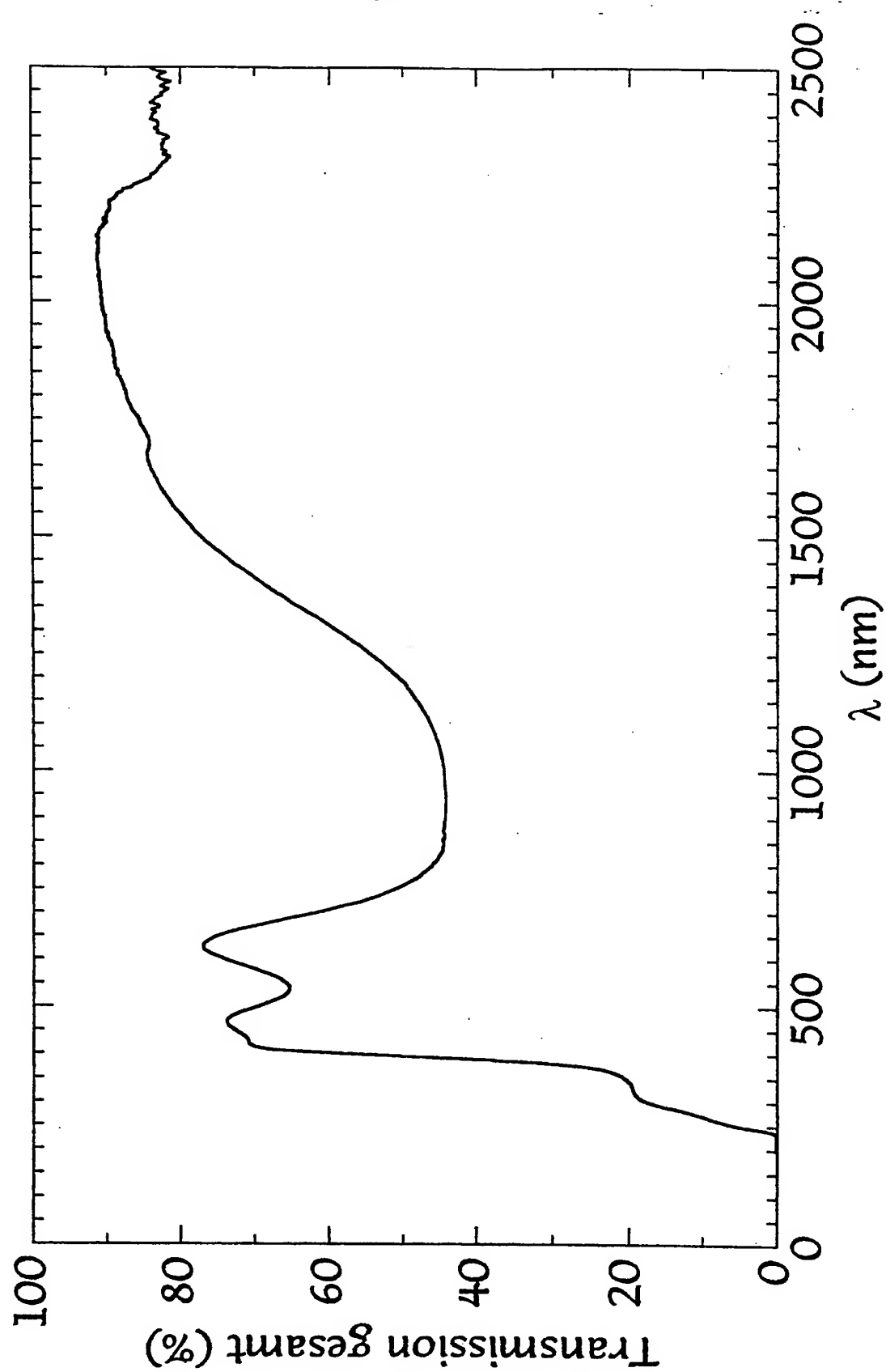
### Patentansprüche

1. Mehrschichtiges Interferenzpigment, bestehend aus einem transparenten Trägermaterial, das mit alternierenden Schichten von Metalloxiden mit niedriger und hoher Brechzahl beschichtet ist, wobei die Differenz der Brechzahlen mindestens 0,1 beträgt, erhältlich durch alternierende Beschichtung des transparenten Trägermaterials mit einem Metalloxid mit hoher Brechzahl und einem Metalloxid mit niedriger Brechzahl im Naßverfahren durch Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen, Abtrennung, Trocknung und gegebenenfalls Kalzination des erhaltenen Pigmentes.
2. Interferenzpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das transparente Trägermaterial Glimmer, ein anderes Schichtsilikat, Glasplättchen,  $\text{PbCO}_3 \times \text{Pb(OH)}_2$ ,  $\text{BiOCl}$  oder plättchenförmiges  $\text{SiO}_2$  ist.
3. Interferenzpigment nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid mit hoher Brechzahl  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  oder ein Gemisch aus diesen Oxiden oder ein Eisentitanat, ein Eisenoxidhydrat, ein Titansuboxid oder eine Mischung bzw. Mischphase dieser Verbindungen ist.
4. Interferenzpigment nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid mit niedriger Brechzahl  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder eine Mischung daraus ist, wobei gegebenenfalls Alkali- oder Erdalkalioxide als zusätzliche Bestandteile enthalten sein können.
5. Verfahren zur Herstellung des Interferenzpigmentes nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das transparente Trägermaterial in Wasser suspendiert und abwechselnd mit einem Metalloxidhydrat mit hoher Brechzahl und einem Metalloxidhydrat mit

- 5 niedriger Brechzahl durch Zugabe und Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen beschichtet wird, wobei durch gleichzeitige Zugabe von Säure oder Base der für die Fällung des jeweiligen Metalloxidhydrates notwendige pH-Wert eingestellt und konstant gehalten wird und anschließend das beschichtete Trägermaterial aus der wäßrigen Suspension abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert wird.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das transparente Trägermaterial Glimmer, ein anderes Schichtsilikat,  $\text{PbCO}_3 \times \text{Pb(OH)}_2$ ,  $\text{BiOCl}$  oder plättchenförmiges  $\text{SiO}_2$  eingesetzt wird.
- 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid mit hoher Brechzahl  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZnO}$  ist.
- 20 8. Interferenzpigment nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid mit niedriger Brechzahl  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder eine Mischung daraus ist, wobei gegebenenfalls Alkali- und Erdalkalioxide als zusätzliche Bestandteile enthalten sein können.
- 25 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide nach Zwischentrocknung des zu beschichtenden Materials in einem Wirbelbettreaktor durch CVD aufgebracht werden.
- 30 10. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika, Glasuren für Keramiken und Gläser.
- 35 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente als Mischungen mit handelsüblichen Pigmenten eingesetzt werden.

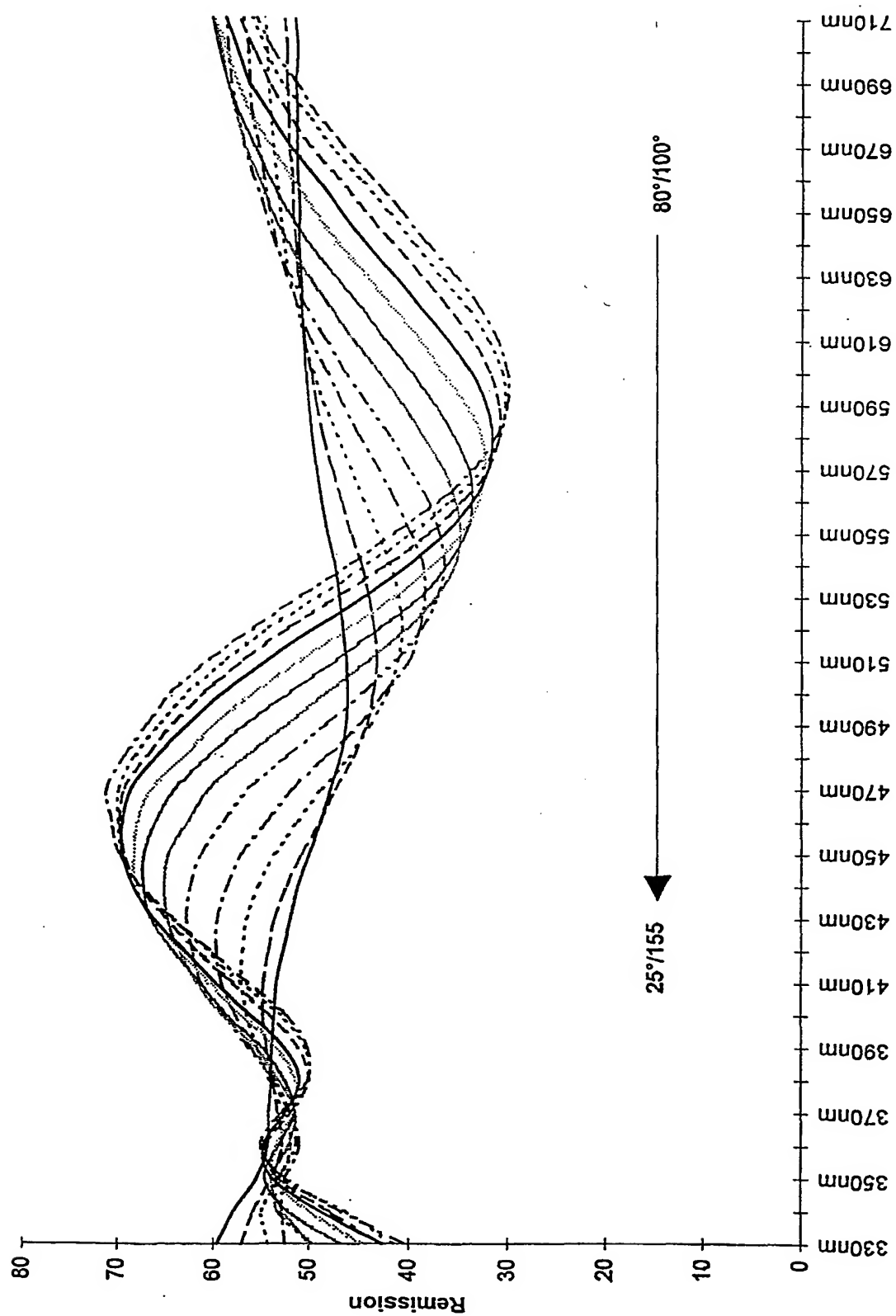
12. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Lasermarkierung von Kunststoffen.
- 5 13. Lacke, Druckfarben, Kunststoffe, Kosmetika, Keramiken und Gläser, welche mit einem Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 4 pigmentiert sind.
- 10 14. Lasermarkierbare Kunststoffe enthaltend Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

FIGUR 1



ERSATZBLATT (REGEL 26)

FIGUR 2



ERSATZBLATT (REGEL 26)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In' tional Application No  
PCT/EP 97/02651

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C09C1/00 C09D7/12 C09D11/00 C08K3/00 A61K7/00  
C04B33/14 C03C4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 9547 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-363063 XP002051685 & JP 07 246 366 A (MATSUDA) , 26 September 1995 see abstract ---	1-4, 10
X	DATABASE WPI Week 9009 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-063308 XP002051513 & JP 02 016 168 A (KANEBO LTD) , 19 January 1990 see abstract ---	1-7, 10, 13
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

3

Date of the actual completion of the international search  12 January 1998	Date of mailing of the international search report  28/01/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Van Bellingen, I

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 97/02651

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 370 701 A (DEPOSITION SCIENCES) 30 May 1990 see column 4, line 57 - column 5, line 3 ---	1-4
X	DATABASE WPI Week 9413 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-106716 XP002051514 & JP 06 056 628 A (POLA CHEM. IND. INC.) , 1 March 1994 see abstract ---	1-7,10, 13
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 20, 15 May 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 176060y, TSUGITA, AKIRA ET AL.: "Preparation of titania-alumina doubly coated mica powders and their optical properties" page 165; XP000056533 see abstract & SHIKIZAI KYOKAISHI, vol. 61, no. 12, 1988, JAPAN, page 685-691 ---	1-7,10, 13
E	EP 0 803 552 A (ECKART-WERKE STANDARD BRONZEPULVER-WERKE CARL ECKART GMBH & CO.) 29 October 1997 see claim 9 ---	1-4,10, 13
A	EP 0 708 154 A (BASF) 24 April 1996 see claims 1,4-6 -----	1,3-5,7, 10,13



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 370701 A	30-05-90	US 4879140 A	07-11-89
		AT 110092 T	15-09-94
		DE 68917563 D	22-09-94
		DE 68917563 T	23-03-95
		JP 2173162 A	04-07-90
EP 803552 A	29-10-97	DE 19616287 A	30-10-97
		AU 1892797 A	30-10-97
		CA 2202231 A	24-10-97
EP 708154 A	24-04-96	DE 4437753 A	25-04-96
		CA 2160836 A	22-04-96
		FI 954962 A	22-04-96
		JP 8209024 A	13-08-96
		US 5607504 A	04-03-97

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In' tionales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02651

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09C1/00 C09D7/12 C09D11/00 C08K3/00 A61K7/00  
C04B33/14 C03C4/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Week 9547 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-363063 XP002051685 &amp; JP 07 246 366 A (MATSUDA), 26. September 1995 siehe Zusammenfassung</p>	1-4, 10
X	<p>DATABASE WPI Week 9009 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-063308 XP002051513 &amp; JP 02 016 168 A (KANEBO LTD), 19. Januar 1990 siehe Zusammenfassung</p>	1-7, 10, 13

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/01/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bellingen, I

C.(Fortsetzung) - ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 370 701 A (DEPOSITION SCIENCES) 30.Mai 1990 siehe Spalte 4, Zeile 57 - Spalte 5, Zeile 3 ---	1-4
X	DATABASE WPI Week 9413 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-106716 XP002051514 & JP 06 056 628 A (POLA CHEM. IND. INC.) , 1.März 1994 siehe Zusammenfassung ---	1-7,10, 13
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 20, 15.Mai 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 176060y, TSUGITA, AKIRA ET AL.: "Preparation of titania-alumina doubly coated mica powders and their optical properties" Seite 165; XP000056533 siehe Zusammenfassung, & SHIKIZAI KYOKAISHI, Bd. 61, Nr. 12, 1988, JAPAN, Seite 685-691 ---	1-7,10, 13
E	EP 0 803 552 A (ECKART-WERKE STANDARD BRONZEPULVER-WERKE CARL ECKART GMBH & CO.) 29.Oktober 1997 siehe Anspruch 9 ---	1-4,10, 13
A	EP 0 708 154 A (BASF) 24.April 1996  siehe Ansprüche 1,4-6 -----	1,3-5,7, 10,13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02651

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 370701 A	30-05-90	US 4879140 A	07-11-89
		AT 110092 T	15-09-94
		DE 68917563 D	22-09-94
		DE 68917563 T	23-03-95
		JP 2173162 A	04-07-90
EP 803552 A	29-10-97	DE 19616287 A	30-10-97
		AU 1892797 A	30-10-97
		CA 2202231 A	24-10-97
EP 708154 A	24-04-96	DE 4437753 A	25-04-96
		CA 2160836 A	22-04-96
		FI 954962 A	22-04-96
		JP 8209024 A	13-08-96
		US 5607504 A	04-03-97